

New polymeric porphyrin compounds useful in electrical and optical uses**Publication number:** DE4242676**Publication date:** 1994-06-23**Inventor:** NAARMANN HERBERT DR (DE)**Applicant:** BASF AG (DE)**Classification:**

- international: C08G73/06; C08G79/00; H01B1/12; H01L23/48;
C08G73/00; C08G79/00; H01B1/12; H01L23/48; (IPC1-
7): C08G73/06; G11B11/12; G11B13/04; H01L23/48;
C08G79/00; C08G61/12; H01B1/12

- European: C08G73/06C1; C08G79/00; H01B1/12; H01L23/48

Application number: DE19924242676 19921217**Priority number(s):** DE19924242676 19921217[Report a data error here](#)**Abstract of DE4242676**

A new polymeric cpd. contains units of formula (1): $-(\text{porph}(\text{Me})-\text{R}_1-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CR}_2)-\text{n}$ (1), where in (1) n = degree of polymerisation; R₁, R₂ = a direct bond, oxygen, imino, oxymethylene, or iminomethylene; porph(Me) = a polycyclic ring of porphyrin type with a central metal atom, with the metal atoms covalently bonded to the bridging group (2): $-\text{R}_1-\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{R}_2-$ (2). Also claimed is the production of these polymers. The polycyclic ring is porphyrin, chlorin (sic), or corrin. The metal atom is silicon, germanium or aluminium. The ring system may be substd. with one or more gps. chosen from phenyl, biphenyl, terphenyl, naphthyl, anthryl, phenanthryl, perylenyl, or substd. by a divalent gp.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 42 676 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 42 676.6
㉑ Anmeldetag: 17. 12. 92
㉒ Offenlegungstag: 23. 6. 94

⑤ Int. Cl.⁵:
C 08 G 79/00
C 08 G 61/12
H 01 B 1/12
// C 08 G 73/06, H 01 L
23/48, G 11 B 11/12,
13/04

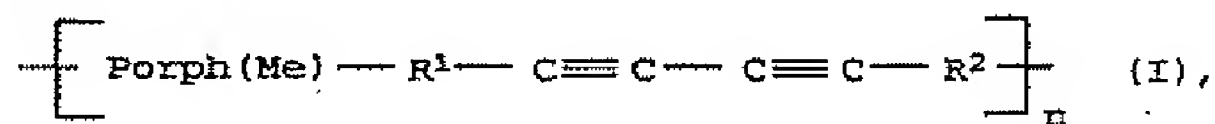
DE 42 42 676 A 1

㉓ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉔ Erfinder:
Naarmann, Herbert, Dr., 6719 Wattenheim, DE

⑤④ Polymere makrocyclische Verbindungen

⑤⑦ Polymere Verbindung, aufgebaut aus Einheiten der allgemeinen Formel I



wobei n den Polymerisationsgrad, R^1 , R^2 eine einfache Bindung, Sauerstoff, Imino, Oxymethylen oder Iminomethylen und $\text{Porph}(\text{Me})$ einen ein zentrales Metallatom aufweisenden polycyclischen Ring vom Porphintypus bedeutet, der über kovalente Bindungen des Metallatoms an die Brückenglieder $-\text{R}^1-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{R}^2-$ der polymeren Verbindung gebunden ist.

DE 42 42 676 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 025/155

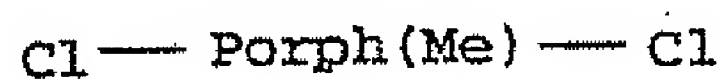
5/36

Beschreibung

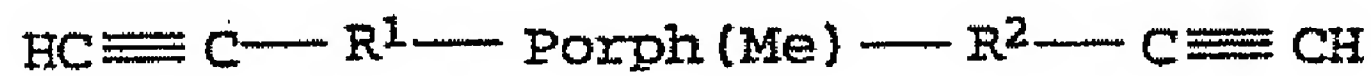
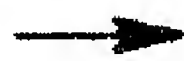
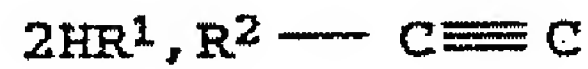
Die Erfindung betrifft neue polymere Verbindungen, die entlang der Kette abwechselnd Einheiten mit einer Porphinstruktur und des Diacetylens aufweisen.

Der Erfindung liegt die Absicht zugrunde, neue Polymersysteme mit definierter Anordnung zu erzeugen nämlich makrocyclische Scheiben (Porphine), die zusammen mit Abstandshaltern (sog. Spacern) neuartige Strukturen und damit neue Eigenschaftsmerkmale aufweisen.

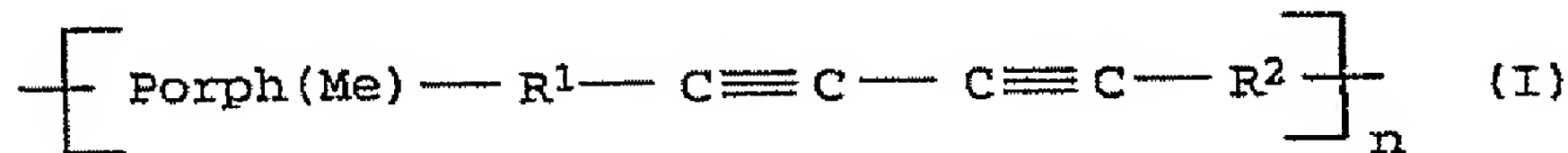
Die neuen Verbindungen haben die allgemeine Formel I (vgl. unten) und können wie folgt erhalten werden:



+

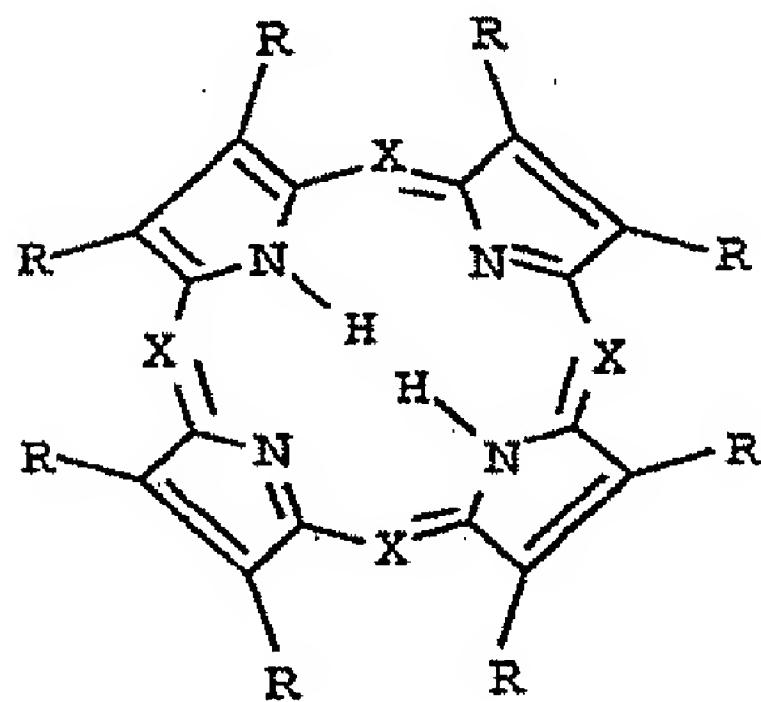


oxidative Kupplung (Cu(I)Cl; Luft)

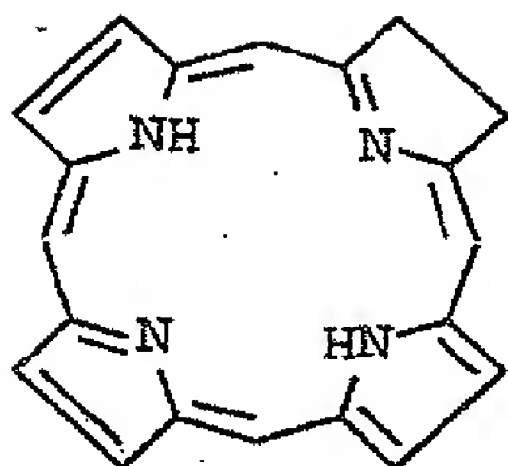


Dabei bedeutet n den Polymerisationsgrad und R^1, R^2 kann eine einfache Bindung, Sauerstoff, Oxymethylen, Imino oder Iminomethylen sein.

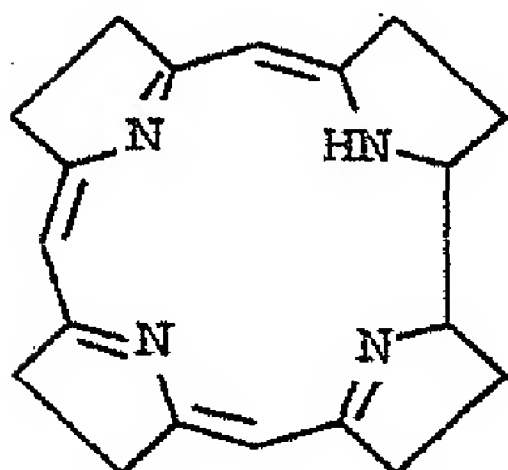
Als Makrozyklen Porph (Me) kommen in Frage:
Porphin (II), Chlorin (III) oder Corrin: (IV)



(II)



(III)



(IV)

X = CH: Porphin-Derivate

X = N: Tetraazaporphin-Derivate.

Als Metallatome kommen vorzugsweise Si, Ge oder Al in Frage; statt Cl kann auch Br vorliegen.

Als Alkine sind geeignet: $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ bzw. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ sowie Alkine des Typs $\text{HO}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ bzw. $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$.

In der Formel II bedeutet R Wasserstoff oder Phenyl, Biphenylyl, Terphenylyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl, Perylyl.

Als Diine sind z. B. die folgenden Zwischenprodukte denkbar:

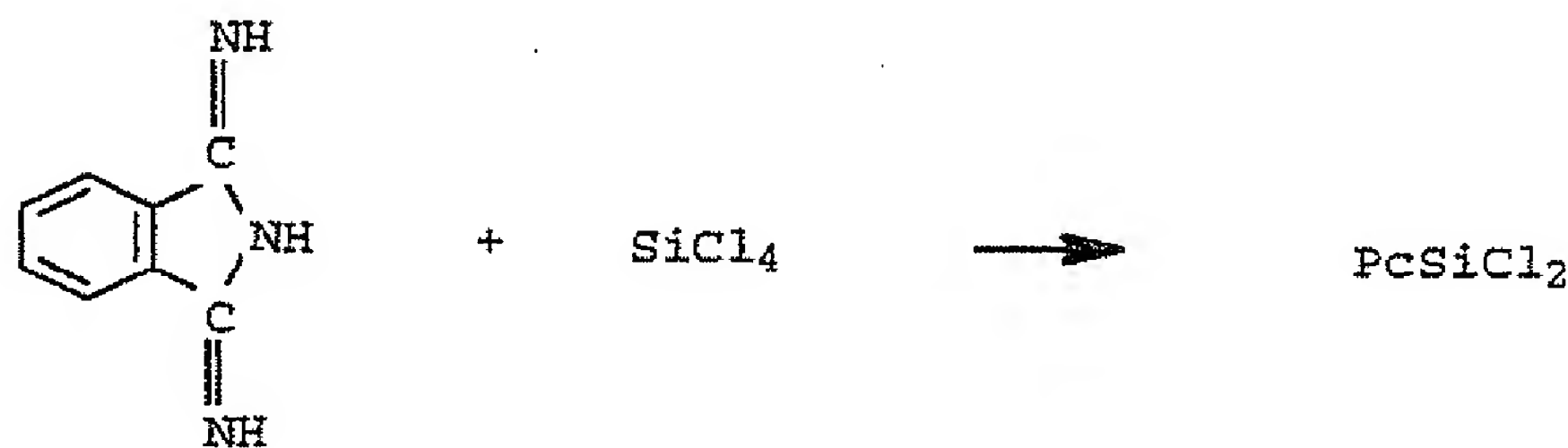
$\text{HO}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OH}$, $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$ oder $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$, sowie entsprechend $\text{HO}-\text{CH}_2\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ usw.

Will man Verbindungen erhalten, in denen R^1, R^2 eine einfache Bindung bedeutet, so geht man wie folgt vor: Das vorgesehene Porphin wird in Form des Dichlorids mit 2 mol Trimethylsilylacetylen zum Porphin-diacetylen umgesetzt und das (monomere) Umsetzungsprodukt oxidativ gekuppelt oder man setzt das Dichlorid direkt mit vorgebildetem Bis-trimethylsilyldiacetylen um.

Der Halogensaustausch durch $-\text{C}\equiv\text{CH}$ mit Hilfe der Trimethylsilylverbindung ist z. B. von T. Sakamoto et al. (Synthesis Comm., 1982, 312—314) und von S. Takushita et al. (Synthesis Comm. 1980, 627—630) beschrieben.

Die Herstellung des Porphin-dihalogenids kann nach den Angaben in Inorganic Chemistry 4, (1965) p 128) geschehen; dort ist die Darstellung von Dichlor(phthalocyanino)silicon beschrieben.

Die Synthese geht aus von 1,3-Diiminoisoindolenin, das in Chinolin mit SiCl_4 umgesetzt wird:



Die Umsetzungen des PcSiCl_2 mit den Mono- bzw. Diinen erfolgt unter den klassischen Bedingungen einer nukleophilen Substitution, d. h. in Dimethylformamid, Toluol, Chinolin und Abpuffern mit einer Base, z. B. Triisopropylamin oder aber in Gegenwart von Kronenethern unter Phasentransfer-Bedingungen (Lit. Synthetic Metals 48, p 295 1992).

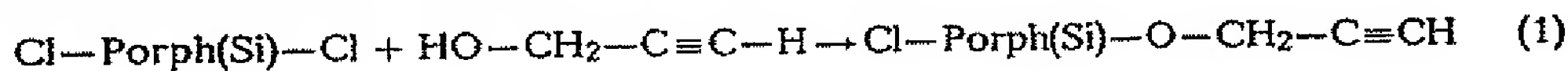
Die erhaltenen erfindungsgemäßen Produkte werden bei Verwendung von Monoalkinen oxidativ gekuppelt (Organ. Chemie 11, S. 341, 1983, N.Y.E. Breitmaier, G. Jung sowie T.X. Newton, G.M. Whitesides, J. Org. Chem. 53 (1988) 2489) oder geben direkt bei Verwendung der Diine die erfindungsgemäßen Polymere.

Aufgrund der ungewöhnlichen Struktur d. h. der Abfolge von Porphinscheibchen mit starren Dialkingruppen haben die neuen erfindungsgemäßen Polymere überraschende Anwendungsbereiche: z. B. als NLO-Materialien, als Sensoren, Elektroden, elektrisch leitfähige Polymere, kooperative Materialien mit opto-elektronischen Effekten.

In den folgenden Beispielen werden Synthese und Eigenschaften der neuen Polymeren vorgestellt.

Beispiel 1

a) Umsetzungsprodukt von Dichlor(phthalocyanino)silicon (PcSiCl_2) mit Propargylalkohol (molar 1 : 1)



6,8 g PcSiCl_2 (0,01 n) in 100 ml Dimethylformamid (DMF) wurden mit 0,56 g (0,01 n) Propargylalkohol versetzt, 15 h bei 60°C gerührt, anschließend wurde bei 0,1 mbar 50°C DMF abgezogen und das Produkt aus Chlornaphthalin umkristallisiert.

Ausbeute: 4,3 g (1)
Fp: 290°C (Zer)

Elementaranalyse:

Ber.: C 60,29; H 4,2; O 2,29; N 24,1; Cl 5,08; Si 4,02%

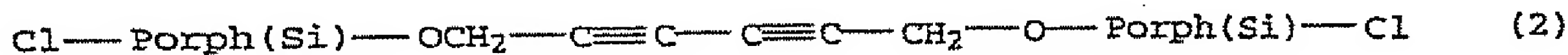
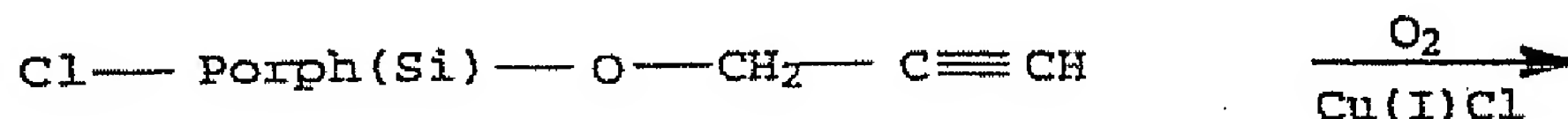
Gef.: C 60,5; H 4,6; O — ; N 24,5; Cl 4,9; Si 3,8%

Molgewicht:

Ber.: 697,2

Gef.: 705 (osmometr.)

b) Oxidative Kupplung des Reaktionsprodukts aus a) zum Diin



700 mg (1 mM) wurde in Aceton (100 ml) mit 250 mg CuCl und 2,5 und N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin versetzt und bei Raumtemperatur ein intensiver Luftstrom durch die Lösung geleitet (1 l Luft/min) 30 Minuten.

Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit je 100 ml Aceton 3 mal gewaschen und bei 50°C und 0,1 mbar 12 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 650 mg
Fp: 320°C (Zer)

Elementaranalyse:

Ber.: C 60,38; H 4,05; O 2,3; N 24,14; Cl 5,09; Si 4,02%

Gef.: C 60,5; H 3,9; O — ; N 23,8; Cl 5,2; Si 3,9%

Molgewicht:

Ber.: 1392,5

Gef.: 1450 (osmometr.)

Beispiel 2

a) Umsetzungsprodukt von Dichlor(phthalocyanino)silicon mit Propargylalkohol (molar 2 : 1)



Versuchsbedingungen entsprechend Beispiel 1a):

Einsatzmengen:

6,8 g PcSiCl_2 (0,01 M) + 1,12 g Propargylalkohol (0,02 M)

Ausbeute: 4,8 g

Fp: 275—290°C (Zer)

Elementaranalyse:

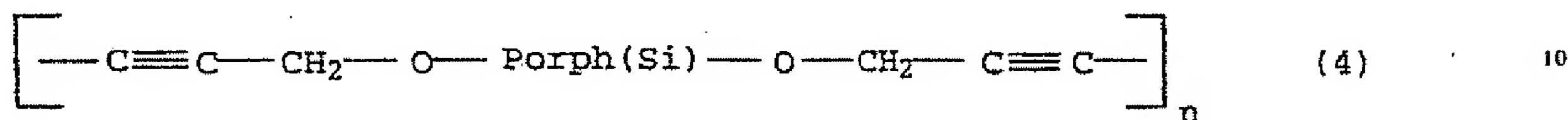
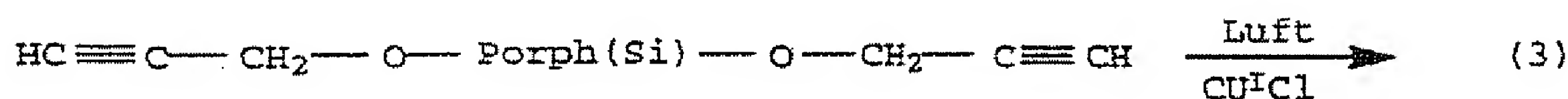
Ber.: C 63,67; H 4,5; O 4,46; N 23,45; Cl 3,92; Si — %

Gef.: C 63,4; H 4,6; O — ; N 23,1; Cl 3,6; Si > 0,1%

Molgewicht:

Ber.: 716,8 Gef.: 740 (osmometr.)

b) Umsetzung (oxidative Kupplung) von 2a) zum Polymeren (4)



Versuchsbedingungen entsprechend Beispiel 1b):

Einsatzstoffmengen:

717 mg (3), 100 ml Aceton, 250 mg CuI, 2,5 ml Tetramethylethyldiamin

Ausbeute: 690 mg

Fp: 340° C (Zer. spontan)

Elementaranalyse:

Ber.: C 63,38; H 4,23; O 4,48; N 23,51; Si 3,93%

Gef.: C 63,6; H 4,3; O —; N 23,1; Si 3,7%

Molgewicht:

(4) ist unlöslich, aufgrund von C^{13} Festkörper NMR (Vorliegen von $\text{H}^{\oplus}\text{C} \equiv \text{C}$ -Protonen)

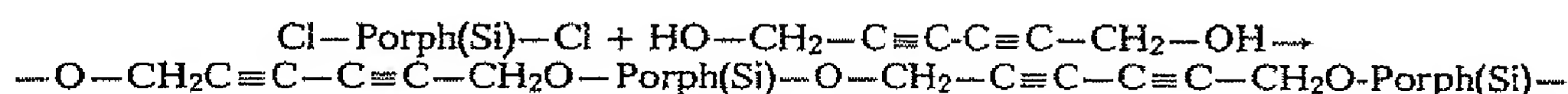


Hier null H^{\oplus}

Gefunden: ca. 0,1 H^{\oplus} , d. h. n 20

Beispiel 3

Umsetzung von Dichlor (Phthalocyanino)silicon mit Hexadiindiol molar 1 : 1



Versuchsbedingungen entsprechend Beispiel 1a):

Einsatzstoffmengen:

6,8 h PcSiCl_2 (= 0,1 M), 1,1 g Hexadiindiol (0,01 M)

Ausbeute:

6,8 g eines unlöslichen Polymeren ca. 1 g lösliche Produkte, die durch Extraktion mit Chlornaphthalin abgebaut werden.

Fp: 290° C (Zer)

Elementaranalyse:

Ber.: C 63,85; H 4,2; O 4,4; N 23,5; Si 3,93; Cl — %

Gef.: C 63,2; H 4,3; O —; N 23,6; Si 3,5; Cl < 0,1%

Molgewicht:

Bestimmung analog Beispiel 2.

Anwendungsbeispiele

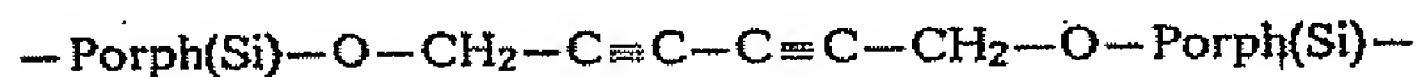
Die Reaktionsprodukte aus Beispiel 1, 2 und 3 wurden jeweils mit einer 10%igen FeCl_3 Lösung in Acetonitril versetzt (je 50 mg Substanz, 4 Tage bei Raumtemperatur, dann abfiltriert und getrocknet 3 h 0,1 Torr 70° C) die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in einer Mikromeßapparatur (Verwendung von gepreßten Probekörpern Ø 4 mm, Dicke 1,5 mm) ergab die folgenden Werte:

σ [S/cm]

- (1) $2 \cdot 10^{-1}$
 (2) $4,5 \cdot 10^{+1}$
 (3) $7 \cdot 10^{+1}$
 (4) $2,5 \cdot 10^{+1}$
 (5) $3 \cdot 10^{+1}$.

Anmerkung

Das Reaktionsprodukt des Beispiels 3 isomerisiert beim Lagern (> 3 Tage bei Raumtemperatur) oder
 10 Tempern (z. B. 10 Min $> 100^\circ\text{C}$) und bilden en-in-Strukturen d. h.

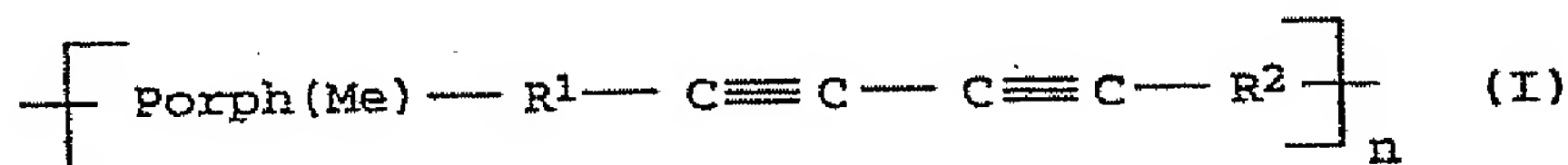


geht über in:



Patentansprüche

1. Polymere Verbindung, aufgebaut aus Einheiten der allgemeinen Formel I



wobei n den Polymerisationsgrad, R^1 , R^2 eine einfache Bindung, Sauerstoff, Imino, Oxymethylen oder Iminomethylen und $\text{Porph}(\text{Me})$ einen ein zentrales Metallatom aufweisenden polycyclischen Ring vom Porphintypus bedeutet, der über kovalente Bindungen des Metallatoms an die Brückenglieder
 30 $-\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2-$ der polymeren Verbindung gebunden ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, deren polycyclischer Ring ausgewählt ist aus — gegebenenfalls substituier-
 ten — Porphin, Chlorin und Corrin.

3. Verbindung nach Anspruch 2, deren Metallatome ausgewählt sind aus Silicium, Germanium oder Alumi-
 nium.

4. Verbindung nach Anspruch 2, deren Porphinring einbindig substituiert ist durch einen oder mehrere
 35 Substituenten, ausgewählt aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl, Perylyl
 oder zweibindig durch entsprechende zweiwertige Reste, wobei jeweils die Verknüpfung auch über Methy-
 len bewirkt sein kann.

5. Verbindung nach Anspruch 2, enthaltend weiterhin einpolymerisierte Einheiten ausgewählt aus Phenylen,
 40 Biphenylen, Napthylen, Anthrylen.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein
 Dihalogenid eines das zentrale Metallatom aufweisenden Porphins mit jeweils zwei Äquivalenten Propar-
 gylalkohol und/oder Propargylamin umgesetzt und das gebildete Diin durch oxidative Kupplung polyad-
 diert wird.

7. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 6 zur Herstellung von Verbindungen I, dadurch gekennzeich-
 45 net, daß man je zwei Äquivalente Propargylalkohol und/oder Propargylamin oxidativ zum Diol, Aminoal-
 kohol bzw. Diamin kuppelt und das Produkt mit dem Dihalogenid zur Verbindung I umsetzt.